

## Limitationen von Hartree-Fock

• Hartree-Fock Ansatz

$$|\Psi\rangle^{(0)} = |\varphi_{a_1} \dots \varphi_{a_N}\rangle^{(0)}$$

Was ist hier daran falsch? Slater determinanten sind doch Basis der Vielteilchen!

Korrelation und Verschränkung!

z.B. Verschränkter Zustand (nicht symmetrisiert)

$$|\Psi\rangle^{(0)} = |A\rangle_1 |B\rangle_2 + |C\rangle_1 |D\rangle_2$$

Molekül  
A B C D

Elektronenposition korreliert

1) Wenn ich bei A ein Elektron messe, dann ist andere bei B.

2) Wenn ich bei C ein Elektron messe, dann ist das zweite Elektron bei D.

Diese Korrelation/Verschränkung kann nicht durch eine Slaterdeterminante beschrieben werden.

(Verschränkung ist in vielen Molekülen wichtig und wenn man es nicht so hand.)

Daher ist Hartree-Fock eine effektive Einteilchentheorie!

Lösung, modifizierter Ansatz

$$|\Psi\rangle = a_0 |\Psi_{HF}\rangle + \sum_{i=1} a_i |\Psi_i\rangle$$

Hartree-Fock Slaterdeterminante und weitere Slaterdeterminanten  
Schem

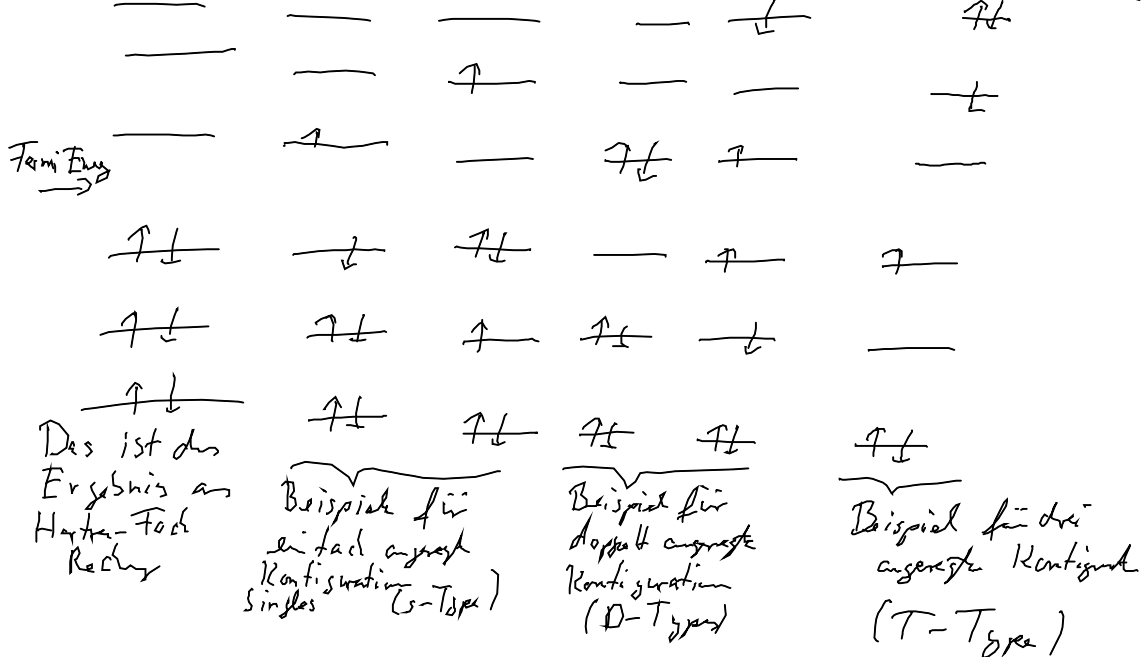
Atom Orbitale  $\rightarrow$  Molekülorbitale  $\rightarrow$  Slaterdeterminante  
 $\rightarrow$  Many Elektronen Basis

Angeregte Zustände als Slater Determinante

Wie stellt ich die weitere Slater Determinante auf?

Nehmen wir an  $M$  Molekularorbitale verwendet werden um  $N$  Elektronen über Hartree-Fock zu berechnen.

Dann sollte  $M - \frac{N}{2}$  Molekularorbitale nicht besetzt sein!



Somit werden die Slater-Determinanten in einfach, doppelt, dreifach und vierfach angeregte Determinanten relativ zum HF-Zustand klassifiziert

(singles, doubles, triples, quadruples)

Die komplette Basis - aber das exakte Ergebnis - erhält man nur wenn beliebig viele Anregungen zugelassen werden

Sehr viele Kombinationen möglich, sehr große Basis.

daher teilweise sinnvolle Beschränkung, nur Anregung aus dem Valenzband (trotz case) oder antibindend Kombination werden erlaubt (trotz virtuals).

## Configurations Interaction

Hier wird der Variationsansatz bzgl. einer Linearkombination von Slaterdeterminanten durchgeführt, dabei werden die Entwicklungskoeffizienten variiert.

$$| \Psi_{CI} \rangle = a_0 | \Psi_{HF} \rangle + \sum_s a_s | \Psi_s \rangle + \sum_b a_b | \Psi_b \rangle + \sum_f a_f | \Psi_f \rangle + \dots$$

$$= \sum_i a_i | \Psi_i \rangle$$

Wir müssen wieder variieren, und unsere Wellenfunktion muss normiert sein:

$$L = \langle \Psi_{CI} | H | \Psi_{CI} \rangle - \lambda (\langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle - 1)$$

$\uparrow$   
 Lagrange (nicht die Physikaler) Nebenbedingung für Normierung

Berechnen wir die Anteile:

$$\langle \Psi_{CI} | H | \Psi_{CI} \rangle = \sum_{i,j} a_i^* a_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$$

$$= \sum_i |a_i|^2 E_i + \sum_{i \neq j} a_i^* a_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$$

Bei der Variation wird Gradient der Lagrange-Fkt nullgesetzt.

(Damit das geht müssen  $a_i$  als reell angenommen werden)

Also

$$\frac{\partial L}{\partial a_i} = 2 \sum_j a_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle - 2 \lambda a_i = 0$$

$\Leftrightarrow$

$$\| a_i (E_i - \lambda) + \sum_{j \neq i} a_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = 0 \|$$

$E = \lambda$

$\leftarrow$  CI-Eigenenergie einer Slaterdeterminante

$$\begin{pmatrix} H_{00} - E & H_{01} & \dots & H_{0j} & \dots & \dots \\ \vdots & H_{11} - E & \dots & H_{1j} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{j0} & \vdots & \dots & H_{jj} - E & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_j \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$\left\| \begin{array}{l} (\underline{H} - E \underline{1}) \cdot \underline{a} = 0 \\ \underline{H} \cdot \underline{a} = E \underline{a} \end{array} \right\| \begin{array}{l} \text{Ganz normales} \\ \text{Eigenwertproblem.} \end{array}$$

Der Lagrangeparameter  $\lambda$  ist die Gesamtenergie.

Der erste Eigenwert ist der Grundzustand, der 2. Eigenwert der erste ~~erregte~~ angeregte Zustand usw.

Bemerkung:

1) Die Matrix element können aus die Integral der Molekular-Orbitale zurückgeführt werden. Allerdings sind viele Matrix

a) Das kann z.B. durch Analyse der Spin Konfiguration deutlich determiniert werden.

b) Symmetrien können ausgenutzt werden, aber Symmetrieeigenschaften der Determinanten bestimmen, z.B. Erhaltungsgrößen

c) Der Hamiltonoperator enthält nur ein und zwei Teil der Wechselwirkung.

$\Rightarrow$  maximal zwei Orbitale (Zweitteilchen) dürfen sich ändern!  
(Slater-Condon Regel)

Ein unterschiedliches Orbital

$$\langle \bar{\Phi}_0 | H | \bar{\Phi}_i^a \rangle = \langle \phi_i | h | \phi_a \rangle$$

$$\text{Ausgewechselte} + \sum_j ( \langle \bar{\Phi}_i \phi_j | g | \phi_a \phi_j \rangle$$

$$- \langle \bar{\Phi}_i \phi_j | g | \phi_j \phi_a \rangle )$$

Zwei unterschiedliche Orbitale

$$\langle \bar{\Phi}_0 | H | \bar{\Phi}_{ij}^{ab} \rangle = \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_b \phi_a \rangle$$

Struktur

$$\begin{pmatrix}
 \Phi_{HF} & \Phi_S & \Phi_D & \Phi_T & \Phi_Q & \Phi_S & \dots \\
 E_{HF} & 0 & x & & & & \\
 0 & E_S & x & x & & & \\
 x & x & E_D & x & x & & \\
 & x & x & E_T & x & x & \\
 & & x & x & E_Q & x & x \\
 & & & x & x & E_S & x \\
 & & & & x & x & \dots
 \end{pmatrix}$$

Brauerlin Theorem, Konsequenz dass die HF Orbitale optimiert sind für den Fock Operator.

- 2) Die Anzahl der Basiszustände in der Slater determinanten skaliert mit der Basisanzahl <sup>der MO</sup> und der Anzahl der Elektronen. Die Anzahl steigt sehr stark mit der Anzahl der möglichen Anregungen.

⇒ Fall (1) also alle Anregungen nur auf kleinem Maßstab wie  $H_2$  möglich ⇒ Meist nur singlet oder doublet in der Rechnung.

- 3) Verschiedene Methoden mit Basistaug Entwicklung

CIS	(CI with singlets)	(Unsym, da keine Kopplung zwisch HF und singlets)	
CID	(CI with doubles)	(typische Anwendung)	
CISD usw	(CI with doubles and singlets)		$M_{Basis}^6$
CISDT	Singlet Doublet Triplet		$M_{Basis}^8$
CISDTQ	" " " Quadrupel (Setz wie in Fall (1))		$M_{Basis}^{10}$

(Ähnlich zur Korrelationsentwicklung in Halbleitern)

4) Verwandte Methode, aber andere Basis  
Coupled Clusters

Idee: Anregungsoperatoren

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_{N_{exc}}$$

Der Operator  $T_i$  erzeugt aus dem HF Zustand den  $i$ -ten angeregten Zustand

Also  $T_1 |\phi_0\rangle = \sum_i \sum_a^{occ} \sum_{a'}^{virt} t_{ai} a_a^\dagger a_{a'} |\phi_0\rangle$

$T_2 |\phi_0\rangle = \sum_{i < j} \sum_{a < b}^{occ} \sum_{a' < b'}^{virt} t_{abij} a_a^\dagger a_b^\dagger a_i a_j |\phi_0\rangle$

$t_{ai}$  und  $t_{abij}$  entsprechen  $\langle a_i | a_a \rangle$  und  $\langle a_j^\dagger a_i^\dagger a_b a_a \rangle$  im Korrelationsentwicklung.

Unsere CI Wellenfunktion hat die Form

$$|\Psi_{CI}\rangle = (1 + T) |\phi_{HF}\rangle$$

Dieser bei Coupled Clusters:

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^T |\phi_0\rangle$$

$$e^T = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k$$

Doublexact

$$e^T = 1 + T_1 + \underbrace{\left(T_2 + \frac{1}{2} T_1^2\right)}_{\text{Faktoriell}} + \underbrace{\left(T_3 + T_2 T_1 + \frac{1}{6} T_1^3\right)}_{\text{Dreifach}}$$

$$+ \underbrace{\left(T_4 + T_3 T_1 + \frac{1}{2} T_2^2 + \frac{1}{2} T_2 T_1^2 + \frac{1}{24} T_1^4 + \dots\right)}_{\text{Vierfach}}$$

Die nächsten Schritte sind den zu Vierfachwerten, wobei die größte  $t_{ai}$ ,  $t_{abij}$  vierfachwert.

5)  $CI, CC$  etc sind sehr systematische Verfahren  
und damit sehr kontrollierbar  
Sehr große Mühe bei Motivation etc. bei stabilen  
Verfahren, Lösung BFT (aber im Vergleich  
weniger gut kontrollierbar).